

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-339665

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

H01J 11/02

(21)Application number : 10-145831

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 27.05.1998

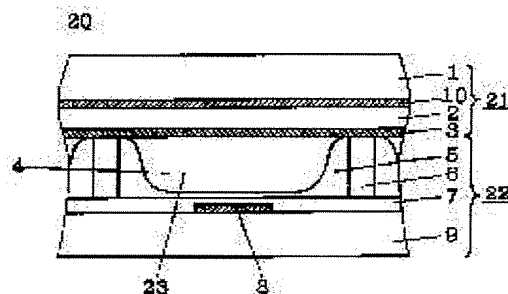
(72)Inventor : WATABE KEIJI  
FUKUYAMA KEIJI  
OHIRA TAKUYA  
SAWADA TAKAO

(54) AC PLASMA DISPLAY PANEL, SUBSTRATE FOR IT AND PROTECTIVE FILM MATERIAL FOR IT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance a secondary electron discharging rate of a protective film on an AC(alternate current) PDP (plasma display panel), and to suppress and eliminate flicker and failed discharge lighting.

**SOLUTION:** In this substrate for an AC PDP, an X-electrode 10 and a Y-electrode in parallel each other are extendedly formed on the surface of a glass substrate 1, a dielectric layer 2 to entirely cover the surface of these electrodes and the glass substrate 1 is formed, and a protective film 3 to entirely cover the surface of the dielectric layer 2 is formed. The protective film 3 is formed by using a pellet formed by baking it for 30 minutes at 1400° C in the atmosphere as a vapor deposition source in an electron beam vapor deposition method after powder of basic magnesium carbonate penta-hydrate and powder of iron oxide are mixed at a designated rate and pressurized for molding in a die. The protective film 3 is heated at 350° C-500° C in a vacuum or a reductive atmosphere after it is formed. The protective film 3 comprises solution of magnesium oxide and iron oxide, and concentration of the iron oxide is 0.1 mol.% to 20 mol.%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339665

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

H 0 1 J 11/02

識別記号

F I

H 0 1 J 11/02

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-145831

(22) 出願日 平成10年(1998)5月27日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 渡部 勲二

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 福山 敬二

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 大平 卓也

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 茂明 (外2名)

最終頁に続く

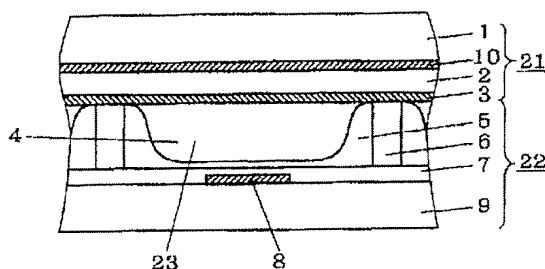
(54) 【発明の名称】 交流型プラズマディスプレイパネル、交流型プラズマディスプレイパネル用基板及び交流型プラズマディスプレイパネル用保護膜材料

(57) 【要約】

【課題】 AC型PDPの保護膜の二次電子放出率の向上を図り、放電のちらつきや不点灯を抑制・除去する。

【解決手段】 ガラス基板1の表面上に互いに平行なX電極10とY電極とが延長形成され、これらの電極及びガラス基板1の上記表面を全面的に被覆する誘電体層2が形成され、誘電体層2の表面を全面的に被覆する保護膜3が形成されている。保護膜3は、塩基性炭酸マグネシウム五水和物の粉末と酸化鉄の粉末とを所定の割合で混合し、金型に入れて加圧成型した後に、大気中で1400°Cの温度で30分の焼成により形成されるペレットを、電子ビーム蒸着法の蒸着源として用いて成膜される。保護膜3は、成膜後に真空中あるいは還元性雰囲気中で350°C〜500°Cの加熱処理が施される。保護膜3は、酸化マグネシウムと酸化鉄とが固溶して成り、酸化鉄の濃度は0.1モル%〜20モル%である。

20



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 放電空間に面し、電極を被覆する誘電体上に形成された保護膜を備える交流型プラズマディスプレイパネルであって、

前記保護膜は、酸化マグネシウムと酸化状態の価数が3価、4価又は5価のいずれかである金属元素の酸化物とが固溶して成り、

前記金属酸化物の濃度は0.1モル%乃至20モル%の濃度範囲内であることを特徴とする、交流型プラズマディスプレイパネル。

【請求項2】 請求項1に記載の交流型プラズマディスプレイパネルであって、

前記保護膜は、前記交流型プラズマディスプレイパネルの基板上に形成された後に、真空中あるいは還元性雰囲気中で以て350°C乃至500°Cの温度範囲内の温度で少なくとも30分の加熱処理が施されて成ることを特徴とする、交流型プラズマディスプレイパネル。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の交流型プラズマディスプレイパネルであって、

前記金属酸化物は、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、セリウム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリウム又はジスプロシウムのいずれかの酸化物の内の少なくとも1種を含むことを特徴とする、交流型プラズマディスプレイパネル。

【請求項4】 基板の表面上に電極、誘電体及び保護膜が順次に形成された交流型プラズマディスプレイパネル用基板において、

前記保護膜は、酸化マグネシウムと酸化状態の価数が3価、4価又は5価のいずれかである金属元素の酸化物とが固溶して成り、

前記金属酸化物の濃度は0.1モル%乃至20モル%の濃度範囲内であることを特徴とする、交流型プラズマディスプレイパネル用基板。

【請求項5】 交流型プラズマディスプレイパネルの保護膜材料であって、

マグネシウムの化合物と酸化状態の価数が3価、4価又は5価のいずれかである金属元素の化合物とが所定の割合で混合されて加圧成型された後に、大気中で1400°C乃至1600°Cの温度範囲内の温度で加熱されて形成されることを特徴とする、交流型プラズマディスプレイパネル用保護膜材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、交流型のプラズマディスプレイパネル（以下「PDP」と呼ぶ）に関するものであり、特に交流型PDPの保護膜の二次電子放出効果を改善し、放電を安定化する技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 放電発光現象を利用するディスプレイであるPDPは、その電極構造から、放電空間に金属電極が露出している直流形（DC型）と、金属電極が誘電体で覆われている交流形（AC型）とに大別される。特に、AC型PDPでは上記誘電体上に、当該誘電体の保護膜として酸化マグネシウム（MgO）膜が形成される。

【0003】 かかるMgO膜（保護膜）は、（a）上記の誘電体層及び電極がプラズマに直接にさらされて、イオン衝撃によるダメージを受けないようにするための保護膜として機能するほかに、（b）所定の電極間に放電電圧を印加したときに、ガス放電のための二次電子を放出する機能（二次電子放出効果）や、（c）壁電荷を蓄積することによってMgO膜を有さない場合よりも低い電圧で電子を放出する機能、即ち放電電圧を低減させる機能を有する。

【0004】 このMgO保護膜の形成方法としては、一般的に電子ビーム蒸着法が多用されるが、これは、

（i）MgO膜の成膜方法の中でかかる成膜方法が最も速い速度で結晶性の良い（結晶の方位が揃い易い）薄膜を形成できるという理由と、（ii）かかる成膜方法により形成されるMgO膜はAC型PDPにおける放電に対する諸性能（上述の（a）～（c））に優れるという理由とによる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、PDPの放電ガス中に微量な不純ガス、例えば水分や炭酸ガスが含まれる場合には、これに起因する放電開始遅れによって放電電圧印加時の放電のちらつきや不点灯という問題が生じる。

【0006】 かかる問題点を解決するためには、PDP内の上記不純ガスを出来るだけ除去することは勿論であるが、保護膜の二次電子放出率を高めることによっても上記の問題点を解決することができる。

【0007】 他方、印加電圧のマージンが大きければ、放電を起こすのに十分な大きさの電圧を安定的に印加することができるので、上記の不純ガスの有無に関わらず、ちらつきや不点灯の無い安定した放電を起こすことができる。この印加電圧のマージンの増大化は放電開始電圧の低減することによって達成できるので、放電開始電圧の低減化も上記問題点の解決策の一つとなりうる。

【0008】 ここでは、二次電子放出の機構の考察を通じて、二次電子放出率の改善・向上の手段を探索する。

【0009】 従来のAC型PDPの保護膜として多用される酸化マグネシウム（MgO）膜からの二次電子放出の機構は、公知のようにオーグジュン機構で説明される。即ち、プラズマ中のガスイオンがMgO膜の表面に近づくと、酸化マグネシウムの価電子帯に存在する電子が上記イオンの基底状態に落ち、この時に発生するエネルギーを貰った酸化マグネシウムの価電子帯の他の電子

が二次電子としてMgO膜から真空単位に飛び出す。このとき、酸化マグネシウムのエネルギーギャップは約7 eVであるので、二次電子放出のための上記エネルギーはかかる値以上の大きなエネルギーが必要である。

【0010】そこで、上述の二次電子放出機構を踏まえて、従来の酸化マグネシウムよりも高い二次電子放出率を有する保護膜を得るためには、酸化マグネシウム中に不純物元素を添加して酸化マグネシウムのエネルギーギャップ中に不純物単位を形成することにより、二次電子放出率を大きくすることが考えられる。

【0011】ところで、かかる着眼点に関して、AC型PDPの保護膜中に不純物元素を添加する技術が①特開昭56-61739号公報又は②特開平8-236028号公報に開示されている。

【0012】しかしながら、先行技術①は保護膜である酸化マグネシウム膜中に二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)等を添加することによって酸化マグネシウム膜の吸湿性を改善するための技術であり、保護膜の二次電子放出率の改善・向上するための提案や示唆を何ら与えるものではない。

【0013】他方、先行技術②には、PDPの放電開始電圧の低減化及び放電マージン電圧を増大化を図るために、保護膜である酸化マグネシウム中のマグネシウムの一部を鉄(Fe)、クロム(Cr)又はバナジウム(V)で置換するという技術が提案されているが、当該先行技術②では、かかる置換のための具体的手段及び上記金属の具体的な量の規定については何ら提案されていない。

【0014】そこで、本発明は、上記問題点を解決すべくなされたものであり、高い二次電子放出率を有し、放電開始電圧を低減化しうる保護膜を得るための、より実効的な手段及び条件を探索して、これらを提供することを第1の目的とする。

【0015】そして、上記第1の目的を実現しうる保護膜を備えることにより、従来の保護膜(MgO膜)を有するAC型PDPに比べて、放電のちらつきや不点灯が抑制・除去されたAC型PDP、並びに上記放電の不安定性を抑制・除去しうるAC型PDP用基板を提供することを第2の目的とする。

【0016】加えて、本発明は、上記第1及び第2の目的を実現しうるAC型PDP用の保護膜材料を提供することを第3の目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】(1)請求項1の発明に係る交流型プラズマディスプレイパネルは、放電空間に面し、電極を被覆する誘電体上に形成された保護膜を備える交流型プラズマディスプレイパネルであって、前記保護膜は、酸化マグネシウムと酸化状態の価数が3価、4価又は5価のいずれかである金属元素の酸化物とが固溶して成り、前記金属酸化物の濃度は0.1モル%乃至

20モル%の濃度範囲内であることを特徴とする。

【0018】(2)請求項2の発明に係る交流型プラズマディスプレイパネルは、請求項1に記載の交流型プラズマディスプレイパネルであって、前記保護膜は、前記交流型プラズマディスプレイパネルの基板上に形成された後に、真空中あるいは還元性雰囲気中で以て350°C乃至500°Cの温度範囲内の温度で少なくとも30分の加熱処理が施されて成ることを特徴とする。

【0019】(3)請求項3の発明に係る交流型プラズマディスプレイパネルは、請求項1又は2に記載の交流型プラズマディスプレイパネルであって、前記金属酸化物は、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、セリウム、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリウム又はジスプロシウムのいずれかの酸化物の内の少なくとも1種を含むことを特徴とする。

【0020】(4)請求項4の発明に係る交流型プラズマディスプレイパネル用基板は、基板の表面上に電極、誘電体及び保護膜が順次に形成された交流型プラズマディスプレイパネル用基板において、前記保護膜は、酸化マグネシウムと酸化状態の価数が3価、4価又は5価のいずれかである金属元素の酸化物とが固溶して成り、前記金属酸化物の濃度は0.1モル%乃至20モル%の濃度範囲内であることを特徴とする。

【0021】(5)請求項5の発明に係る交流型プラズマディスプレイパネル用保護膜材料は、交流型プラズマディスプレイパネルの保護膜材料であって、マグネシウムの化合物と酸化状態の価数が3価、4価又は5価のいずれかである金属元素の化合物とが所定の割合で混合されて加圧成型された後に、大気中で1400°C乃至1600°Cの温度範囲内の温度で加熱されて形成されることを特徴とする。

【0022】

【発明の実施の形態】(実施の形態1)

(AC型PDPの構造)図1は、本実施の形態1に係るAC型PDPの画素の基本単位である1つの発光セル20を抽出し、その構造を図示した縦断面図である。

【0023】図1に示すように、当該PDPにおいて前面パネル21(表示側)と背面パネル22とが所定の距離を保って対峙している。前面パネル21を構成するガラス基板1の背面パネル22側の表面上に互いに平行なX電極10、Y電極(図示せず)から成る一対の電極がストライプ状に形成されている。但し、図1では、その図示する方向の関係から、上記一対の電極のうちのX電極10のみを図示化している。そして、当該一対の電極及びガラス基板1の上記表面を全面的に被覆するように誘電体層2が形成されている。更に、誘電体層2の表面を全面的に覆うように、本AC型PDPの特徴である保護膜3が形成されている。この保護膜3は以下のように

して形成される。

【0024】まず、出発原料としての塩基性炭酸マグネシウム五水和物 ( $\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) の粉末と酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の粉末とを所定の割合で混合し、金型に入れて加圧成型した後に、大気中で1400°C又はその近傍の温度で30分の焼成をして形成されるベレットを準備する。なお、上記加熱温度としては、1600°Cまでならば可能である。そして、このベレットを小塊状に粉砕した後に、電子ビーム蒸着装置の蒸着ルツボに入れて保護膜の蒸着源として用い、約7000オングストロームの厚みの保護膜3を成膜する。特に、本AC型PDPでは、保護膜3の形成後に後述の所定の熱処理が施される。

【0025】このように、本保護膜3は母材としての酸化マグネシウム中に酸化鉄ないしは鉄元素が含まれている。特に、本実施の形態1に係る保護膜3では、かかる酸化鉄の濃度は0.1モル%乃至20モル%の濃度範囲内であると規定しているが、かかる濃度範囲の根拠は後述の説明において明らかにする。

【0026】他方、背面パネル22に関しては、ガラス基板9の前面パネル21側の表面上にX電極10及びY電極と直交する方向にアドレス電極8がストライプ状に形成されており、アドレス電極8とガラス基板9の表面を全面的に覆うように誘電体からなる下地層7（以下「誘電体層7」とも呼ぶ）が形成されている。更に、同図1に示すように、下地層7上にはPDPの発光色を分離するためのストライプ状の隔壁6がアドレス電極8と平行に形成されており、発光セル20内の隔壁6の側壁面及び下地層7の表面を覆うように蛍光体層5が形成されている。フルカラー表示のAC型PDPの場合には、蛍光体層5として赤色発光用、緑色発光用、青色発光用の蛍光体が用いられる。

【0027】そして、前面パネル21と背面パネル22とは、平行かつ隔壁6の頂上部が前面パネル21の保護膜3に当接するように配置されて、両パネルの周辺部（図示せず）において、低融点ガラス等のシール材（図示せず）により封着されている。これら前面パネル21、背面パネル22及びシール材により形成される放電空間23には、放電ガス4として例えばキセノンとネオンとの混合ガスが封入されている。

【0028】かかるAC型PDPの画像表示は以下のよう駆動して実施される。

【0029】まず、表示させる発光セル20のアドレス電極8とX電極10との間のみ選択的に書き込み放電パルスを印加して、放電を発生させる。この放電により、当該表示させる発光セル20内の保護膜3上には電荷（壁電荷）が蓄積される。次に、X電極10とY電極との間に維持放電パルスを印加すると、壁電荷を有する発光セル内のX、Y電極間では放電が起こり、この放電によって発生した紫外線が蛍光体5を励起することによ

り当該発光セル20が発光する。他方、壁電荷が形成されていない発光セル20では、上記の維持放電パルスの印加時であっても、発光セル20ないしは放電空間23に印加される電圧が実質的な放電開始電圧を超えないので、放電は発生せず、従って発光は生じない。

【0030】（保護膜材料）本願発明者らは、保護膜3（図1参照）の材料の選定・評価にあたり、図1に示す発光セル20の構造を有する評価用AC型PDP（以下「評価用PDP」とも呼ぶ）を作製した。

【0031】この評価用PDPの前面パネル21は、縦8cm、横10cmのガラス基板1の上記表面上に、透明導電膜から成りそれぞれの幅が300 $\mu\text{m}$ 、ギャップ間隔（X電極10とY電極との間隔）が70 $\mu\text{m}$ のX電極10及びY電極（一对の電極）を24対有する。そして、このX電極10、Y電極を全面的に被覆する誘電体層2として約30 $\mu\text{m}$ の厚みの低融点ガラスを形成した後、誘電体層2上には保護膜3を既述の成膜方法により形成した。特に、本評価用PDPとして、酸化マグネシウム中の酸化鉄の濃度（添加量と捉えても良い）を0モル%〜25モル%の範囲内で変化させた保護膜（後述の図2中の保護膜材料（a）〜（h）参照）を有するPDPを8種類作製した。

【0032】他方、背面パネル22は、縦8cm、横10cmのガラス基板9上に、銀から成るアドレス電極8を形成し、その上に下地層（誘電体層）7を形成した。下地層7上には幅60 $\mu\text{m}$ 、高さ130 $\mu\text{m}$ 、ピッチ400 $\mu\text{m}$ の隔壁6を形成し、蛍光体層5として赤色発光用、緑色発光用、青色発光用の蛍光体を発光セル20内の隔壁6の側壁面及び下地層7の表面上に塗り分けた。

【0033】そして、前面パネル21と背面パネル22とをその周辺部で封着し、その内部空間（放電空間23）内を排気した後、5%のキセノンを混合したネオンガスを500Torrで封入した。なお、このパネルの表示面積は縦3cm、横5cmである。

【0034】さて、図2は、酸化鉄の濃度を変えた保護膜（a）〜（h）を有する上述の8種類の評価用PDPについて測定した放電開始電圧Vf及び放電維持電圧Vsmの結果を示す図である。放電開始電圧Vf及び放電維持電圧Vsmの測定は、評価用PDPのX電極10、Y電極間に、周波数5.2kHz、パルス幅64 $\mu\text{sec}$ のバース電圧を、その電圧値を変化させて印加することにより行った。また、図2中の放電開始電圧Vf及び放電維持電圧Vsmの値は全発光セルでの平均値を示す。なお、保護膜（a）は保護膜（b）〜（h）との比較のための従来の保護膜なので、以下「従来の保護膜（a）」とも呼ぶ。

【0035】図2に示すように、8種類の評価用PDPの中で保護膜（c）〜（g）を有する評価用PDPのそれぞれは、従来の保護膜（a）を有する評価用PDPと比較して、放電開始電圧Vfと放電維持電圧Vsmとが

共に低減している。これは、保護膜(c)～(g)の二次電子放出率が従来の保護膜(a)よりも改善・向上された結果によるものである。ここで、かかる効果について説明を加える。

【0036】保護膜(c)～(g)では、イオン結晶である酸化マグネシウム中のマグネシウムイオンの一部が鉄イオンに置換される。この鉄イオンの価電子の数はマグネシウムのそれよりも多いので、かかる余分の電子は結晶中を自由に動くことができる。つまり、酸化マグネシウム中の鉄イオン(鉄元素)はドナーとして作用し、酸化マグネシウムのエネルギーギャップ間にドナー準位を形成する。

【0037】従って、これらの保護膜(c)～(g)において、プラズマ中のガスイオンがかかる保護膜の表面に近づくと、上記のドナー準位に存在する電子あるいは価電子帯の電子が当該イオンの基底状態に落ち、この時に発生するエネルギーをドナー準位の(他の)電子が貰って真空準位に飛び出すことによって、当該保護膜からの二次電子放出が起こる。このため、本保護膜(c)～(g)によれば、従来の保護膜(a)と比較して二次電子の放出が容易となる、つまり、高い二次電子放出率を得ることができる。同時に高い二次電子放出率に起因して、保護膜(c)～(g)を有する評価用PDPの上記の放電開始電圧 $V_f$ と放電維持電圧 $V_{sm}$ とが低減される。

【0038】他方、図2に示すように、酸化鉄の濃度が0.05モル%である保護膜(b)及び25モル%である保護膜(h)では、放電開始電圧 $V_f$ 又は放電維持電圧 $V_{sm}$ の低減が見られない、あるいは小さい。この原因として、酸化鉄の濃度が0.1モル%よりも低い濃度範囲の場合には、酸化鉄が酸化マグネシウムの結晶格子に与える擾乱が小さいので、二次電子放出率の十分な改善がなされないためであると考えられる。逆に、酸化鉄の濃度が20モル%を越える濃度範囲の場合には、酸化マグネシウムの結晶格子のくずれが大きくなり過ぎて、鉄元素に起因する自由な価電子の動きが阻害されてしまうので、二次電子放出量が減少するものと考えられる。

【0039】従って、図2に示す測定結果並びに上述の考察から、本実施の形態1に係るAC型PDPの保護膜3(図1参照)として、酸化マグネシウム中の酸化鉄の濃度は0.1モル%乃至20モル%の濃度範囲内が最適であるとの結論に達する。

【0040】更に、保護膜(a)～(h)の結晶状態をX線回折法により評価したところ、酸化鉄の濃度が0.1モル%～20モル%の濃度範囲にある保護膜(c)～(g)では、各保護膜のガラス基板1(図1参照)に平行な面の結晶配向は(111)面が主であり、且つ、保護膜中の酸化マグネシウム結晶の格子間隔は酸化鉄の濃度に依存して変化することが分かった。このとき、酸化マグネシウム結晶の格子間隔が酸化鉄の濃度に依存して

変化することから、酸化鉄は酸化マグネシウム中に固溶していることが確認できる。これに対して、酸化マグネシウム中に固溶することなく、単に酸化マグネシウム中に混合された状態の酸化鉄では、上述の効果を得ることができない。従って、高い二次電子放出率の達成ないしは放電開始電圧 $V_f$ 又は放電維持電圧 $V_{sm}$ の低減のためには、酸化マグネシウムの結晶格子のマグネシウムイオン(元素)が鉄イオン(元素)で置換されなければならない、つまり、酸化マグネシウムと酸化鉄とが固溶している必要がある。

【0041】この点に関して、保護膜3の材料である既述のペレットは、塩基性炭酸マグネシウム五水和物と酸化鉄とを加圧成型した後に、大気中で1400°Cの温度で焼成されているので、かかるペレットにおいて酸化マグネシウムと酸化鉄とが予め固溶した状態にある。従って、このペレットを電子ビーム蒸着法の蒸着源として用いることにより、膜中の酸化マグネシウムと酸化鉄とが固溶した状態の保護膜3(図1参照)を形成することができ、しかも、保護膜3中に添加された金属元素による擾乱を均一にすることができる。

【0042】ここで、AC型PDPの保護膜中に金属酸化物を添加する技術として、特開昭52-116067号公報に開示される先行技術がある。先行技術によれば、PDPの動作電圧の低減化を図るために、保護膜中にアルカリ土類又は希土類元素を添加するという技術が提案されているが、母材としてストロンチウム(Sr)化合物を用いる点で、本実施の形態1に係る保護膜3とは相違する。

【0043】特に、本実施の形態1に係る保護膜3は、その成膜後に真空中( $10^{-3}$ ～ $10^{-6}$ Torr程度)あるいは還元性雰囲気中で350°C～500°Cの加熱処理を施すことによって、二次電子放出率の更なる改善・向上を図っている。この加熱処理による保護膜3の表面のミクロな構造の変化は定かでないが、かかる効果は成膜後の表面原子が再配列をすることによる、いわゆる活性化の作用に起因するものと考えられる。

【0044】このように、本実施の形態1に係るAC型PDPによれば、二次電子放出率の高い保護膜3を備えるので、放電のちらつきや不点灯を抑制・除去し、安定な放電を得ることができる。更に、放電開始電圧 $V_f$ ないしは放電維持電圧 $V_{sm}$ の低減化が図られているので、印加電圧のマージンを増大することができ、かかる点からも放電のちらつきや不点灯の無い安定した放電を起こすことができるという効果が得られる。

【0045】なお、保護膜材料の原料(出発材料)として塩基性炭酸マグネシウム・5水和物と酸化鉄とを選択したが、これらの物質にとらわれるものではない。例えば、塩基性炭酸マグネシウム・5水和物の代わりに、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム等を使用しても良く、ペレット焼成時の熱処理(大気

10

20

30

40

50

中で $1400^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ によって、酸化マグネシウムに変化しうる原料であれば良い。また、酸化鉄の代わりに、硫酸鉄等を使用しても良い。

【0046】なお、保護膜3に関して、酸化マグネシウム中の酸化鉄の濃度が0.1モル%乃至20モル%の濃度範囲であり、且つ、両者が固溶した状態に成り得る限り、電子ビーム蒸着法において別々の蒸着源を用いて保護膜3を成膜しても良く、また、電子ビーム蒸着法以外の成膜方法により保護膜3を形成しても良い。

【0047】以上の説明では、図1に示す面放電型のAC型PDPについて述べたが、本実施の形態1に係る技術的思想は、放電空間に面し、電極を被覆する誘電体上に形成された保護膜を備えるPDPであれば、例えば対向放電型AC型PDPについても適用できる。また、例えば図1の構造のAC型PDPにおいて保護膜3の機能から考えれば、誘電体層2を省略した構造のPDPにも適用できる。

【0048】さて、以上の説明では保護膜3として酸化鉄が固溶している酸化マグネシウムの場合について述べたが、酸化マグネシウム中において結晶格子のマグネシウムの一部を置換しうる元素であれば上記酸化鉄に代えて、その酸化状態での価数が3価、4価又は5価のいずれかである金属酸化物をも用いることができ、上述の効果をj得ることができる。具体的には、セリウム、アルミニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、コバルト、ニッケル、ネオジム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリウム又はジスプロシウムのいずれかの酸化物が適用可能である。

【0049】図3は、酸化マグネシウムを母材とし、これらの金属酸化物が固溶した保護膜を有するAC型PDPの放電開始電圧 $V_f$ 及び放電維持電圧 $V_{sm}$ の測定結果を示す図である。同図3によれば、いずれの金属酸化物を添加した場合においても、従来の保護膜(a)(図2参照)よりも両電圧 $V_f$ 、 $V_{sm}$ を低減することができる。即ち、保護膜の二次電子放出率を改善・向上することができる。このとき、かかる金属元素(イオン)が酸化マグネシウムのバンドギャップ中にドナー準位を形成するという作用から、上記の金属酸化物についても、酸化鉄の場合と同様に0.1モル%乃至20モル%の濃度範囲が最適である。

【0050】また、酸化鉄を含めた上記の金属酸化物の内の少なくとも1種の金属酸化物を含むことにより、上述の効果を發揮できることは言うまでもない。

【0051】

【発明の効果】(1)請求項1に係る発明によれば、AC型PDPの保護膜は酸化マグネシウムと酸化状態の価数が3価、4価又は5価のいずれかである金属元素の酸化物とが固溶して成るので、酸化マグネシウム中のマグネシウム元素(イオン)が上記金属元素(イオン)に置

換される。しかも、かかる金属元素はその酸化状態での価数が3価、4価又は5価のいずれかであり、その価電子の数はマグネシウム元素の価電子よりも多いので、上記金属酸化物は酸化マグネシウム中でドナーとして作用し、この余分の電子は酸化マグネシウムのエネルギーギャップ中にドナー準位を形成する。このドナー準位にある電子は価電子帯にある電子よりも真空準位へ放出されやすいので、当該保護膜の二次電子放出率は、上記ドナー準位の電子の数の分だけ、従来の酸化マグネシウムのみの保護膜よりも多い。従って、本発明に係るAC型PDPは二次電子放出率の高い保護膜を備えるので、放電のちらつきや不点灯を抑制・除去し、安定な放電を得ることができる。

【0052】更に、本発明によれば、上記の金属酸化物の酸化マグネシウム中における濃度は0.1モル%乃至20モル%の濃度範囲内であるので、AC型PDPの放電開始電圧ないしは放電維持電圧を低減することができる。従って、印加電圧のマージンを増大することができるので、放電のちらつきや不点灯の無い安定した放電を起こすことができる。

【0053】(2)請求項2に係る発明によれば、保護膜はAC型PDPの基板上に形成された後に、真空中あるいは還元性雰囲気中で以て $350^{\circ}\text{C}$ 乃至 $500^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内の温度で少なくとも30分の加熱処理が施されて成るので、その表面が再構成される。従って、当該保護膜の二次電子放出率は一層高いものとなり、上記(1)の効果を確実に發揮しうるAC型PDPを得ることができる。

【0054】(3)請求項3に係る発明によれば、上記(1)又は(2)と同様の効果を得ることができる。

【0055】(4)請求項4に係る発明によれば、AC型PDP用基板はその表面上に電極、誘電体及び保護膜が順次に形成されており、上記保護膜は酸化マグネシウムと酸化状態の価数が3価、4価又は5価のいずれかである金属元素の酸化物とが固溶して成り、当該金属酸化物の濃度は0.1モル%乃至20モル%の濃度範囲内であるので、当該AC型PDP用基板を備えることによつて上記(1)と同様の効果を發揮するAC型PDPを得ることができる。

【0056】(5)請求項5に係る発明によれば、AC型PDPの保護膜材料は、マグネシウムの化合物と酸化状態の価数が3価、4価又は5価のいずれかである金属元素の化合物とが所定の割合で混合されて加圧成型された後に、大気中で $1400^{\circ}\text{C}$ 乃至 $1600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲内の温度で加熱されて形成されるので、添加した金属化合物中の金属元素(ないしは、その酸化物)が酸化マグネシウムに固溶する。従って、当該保護膜材料を蒸着源として用いることにより、固溶した均一な膜質の保護膜を形成することができ、しかも、保護膜中の金属元素による擾乱を均一にすることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施の形態1に係るAC型PDPの発光セルの構造を示す縦断面図である。

【図2】 実施の形態1に係るAC型PDPの保護膜の種類と放電開始電圧(V<sub>f</sub>)及び放電維持電圧(V<sub>sm</sub>)との関係を示す図である。

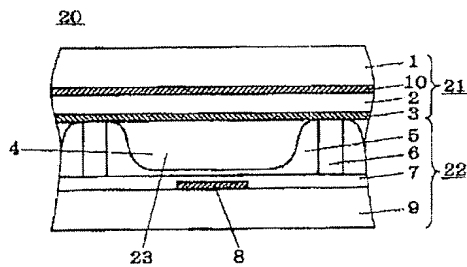
【図3】 実施の形態1に係るAC型PDPの保護膜の種類と放電開始電圧(V<sub>f</sub>)及び放電維持電圧(V<sub>sm</sub>)との関係を示す図である。

m)との関係を示す図である。

## 【符号の説明】

1 ガラス基板、2 誘電層、3 保護膜、4 放電ガス、5 蛍光体、6 隔壁、7 下地層(誘電体層)、8 アドレス電極、9 ガラス基板、10 X電極、20 発光セル、21 前面パネル、22 背面パネル、23 放電空間。

【図1】



【図2】

保護膜	放電開始電圧 V <sub>f</sub> (V)	放電維持電圧 V <sub>sm</sub> (V)
(a) MgO	200	140
(b) MgO+0.05モル% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	140
(c) MgO+0.1モル% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190	134
(d) MgO+1モル% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	130
(e) MgO+5モル% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	175	127
(f) MgO+10モル% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	170	125
(g) MgO+20モル% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	185	132
(h) MgO+25モル% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	195	140

【図3】

保護膜	放電開始電圧 V <sub>f</sub> (V)	放電維持電圧 V <sub>sm</sub> (V)
MgO+1モル% Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	182	130
MgO+10モル% Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	172	127
MgO+1モル% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	187	133
MgO+10モル% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	130
MgO+10モル% ZrO <sub>2</sub>	182	132
MgO+10モル% HfO <sub>2</sub>	176	130
MgO+10モル% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	180	132
MgO+10モル% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	181	130
MgO+10モル% Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	182	131
MgO+10モル% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	173	128
MgO+10モル% MoO <sub>3</sub>	185	133
MgO+10モル% WO <sub>3</sub>	186	135
MgO+10モル% MnO <sub>2</sub>	180	132
MgO+10モル% Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	183	135
MgO+10モル% Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	130
MgO+10モル% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	132
MgO+10モル% Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	135
MgO+10モル% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	132
MgO+10モル% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	183	130
MgO+10モル% Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	178	130



フロントページの続き

(72)発明者 沢田 隆夫  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内